



PROYECTO: GRINDSIZER - Investigación y desarrollo de nuevas técnicas avanzadas para la medida en continuo del tamaño de partículas en la operación de molturación de suspensiones cerámicas

Nº Expediente: IMDEEA/2019/46

PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS
ACTUACIÓN: IMDEEA-PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS

ENTIDAD BENEFICIARIA: AICE, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CERÁMICA
NIF: G46271144

PAQUETE DE TRABAJO PT1: Revisión bibliográfica de las técnicas de medida y búsqueda de equipos

Fecha: septiembre 2019

Entregable Nº	Nombre del entregable	Paquete trabajo Nº
E.1.1	Revisión bibliográfica de las técnicas de medida y búsqueda de equipos	1

1 Introducción

Este documento recoge los resultados de la revisión bibliográfica y estado del arte de la tecnología de medida de tamaño de partícula. La recopilación de información se ha centrado en la búsqueda de artículos científicos, tesis doctorales, patentes y literatura técnica con referencia a las tecnologías de medida de partícula mediante dispositivos ópticos o radiométricos. También se ha evaluado el método actual de control del tamaño de partícula en la operación de molienda de barbotina cerámica a nivel industrial.

Por otra parte, se han revisado las tecnologías que se encuentran actualmente disponibles en el mercado para realizar la medida de tamaño de partícula en línea de diferentes suspensiones y se ha valorado la viabilidad técnica y económica de alguna de estas soluciones para el caso concreto de estudio de este proyecto, medida en continuo de barbotina cerámica concentrada.

2 Objetivo del proyecto

El objetivo de este proyecto consiste en la evaluación, en condiciones relevantes de operación, de diferentes tecnologías de análisis de tamaño de partícula de forma continua, y su aplicación a la línea de producción de suspensiones cerámicas a la salida de los equipos de molienda, molinos de bolas de gran capacidad. Entre las técnicas cuyo estudio se plantea abordar dentro del proyecto destacan el análisis de imagen, la imaginería de rayos X, la dispersión de luz láser o la atenuación de ultrasonidos. Al finalizar este estudio, se espera disponer de una tecnología validada en un ambiente de operación industrial, que permita mejorar el control de la operación de molienda de suspensiones cerámicas, y posibilite a corto plazo la automatización de la misma.

En el presente informe se llevará a cabo la revisión del estado del arte de las tecnologías de análisis de tamaño de partícula, con el objetivo de discernir cuáles de ellas podrían ser empleadas en el caso específico de barbotina cerámica concentrada, dado el rango de caracterización y las condiciones de operación necesarias.

3 Materiales y métodos

Se ha realizado una revisión de las tecnologías de medida de tamaño de partícula, tanto de las disponibles comercialmente como de las tecnologías emergentes en investigación. En el proceso se ha hecho uso tanto de bases de datos de publicaciones científico-técnicas, como de revistas y catálogos, bases de proyectos de investigación e Internet. A partir de los resultados de la búsqueda, se describe a continuación el principio de funcionamiento de cada una de las técnicas seleccionadas, sus características, los dispositivos comerciales, si lo hay, los casos de aplicación y su coste estimado.

En cuanto a las necesidades industriales se han realizado reuniones con representantes de las empresas colaboradoras en el proyecto para recopilar información sobre su forma de operación actual, problemática habitual y necesidades para mejorar el control en línea de la operación de molienda de barbotina.

4 Necesidades industriales

La granulometría del sólido que integra la suspensión cerámica o barbotina, que posteriormente se secará por atomización, condiciona el comportamiento de la pieza durante su procesado afectando a propiedades como la compacidad, la resistencia a flexión y la difusividad, entre otras. También determina algunos de los parámetros de la pieza final como la contracción de cocción, el tamaño final, la porosidad o la absorción de agua. La medida de toda la distribución del tamaño de partículas (en adelante DTP) ha sido tradicionalmente compleja y costosa por lo que, a nivel industrial, se ha aprovechado la estrecha relación que existe, para un determinado material y tipo de molino, entre la DTP y la cantidad de partículas gruesas del sólido para diferentes tiempos de molienda. En efecto, la molienda vía húmeda reduce mayoritariamente el tamaño de las partículas gruesas, estrechando la DTP, por lo que la medida del “rechazo” (como coloquialmente se conoce el cernido sobre un tamiz) ha permitido, mediante un ensayo sencillo, controlar la operación de molienda. Esta forma de operar ha sido suficiente, mientras se han empleado tecnologías de molienda en discontinuo, en las que era relativamente sencillo adaptar el tiempo de molienda a los resultados de los controles realizados de manera puntual sobre la suspensión. Sin embargo, con la implantación generalizada de la molienda en continuo, se ha detectado la necesidad creciente de disponer de técnicas automáticas y rápidas que permitan determinar dicho “rechazo” de manera continua.

De la información recopilada en las reuniones mantenidas con distintas empresas fabricantes de polvo atomizado, se deduce que, pese a los esfuerzos realizados para obtener una medida del tamaño de partícula en continuo, en la actualidad se sigue controlando la granulometría de la suspensión procesada en molinos continuos mediante técnicas de medida discontinuas. Se tiene constancia de que el sector, ha intentado implementar medidas de DTP en continuo utilizando el principio de difracción láser, pero los resultados obtenidos no tuvieron éxito. En este momento, se utilizan básicamente dos aproximaciones para el control de la molienda, la medida del cernido o rechazo a pie de línea mediante un tamiz de 45 o 63 micras de luz de malla o la

recolección de muestra en línea y su posterior análisis de laboratorio mediante equipos de medida de DTP por láser, controlando perfectamente la homogeneidad de la muestra y los principales parámetros del equipo de medida: la obscuración, “background”, y curva de absorción en todos los anillos. En ambos casos se obtienen medidas puntuales y manuales con una periodicidad de en torno a una hora, dependiendo el valor de rechazo objetivo de la composición de la pasta a procesar. En líneas generales se suelen buscar valores de rechazo en torno al 10% para tamiz de 45 micras o en torno al 3% para tamiz de 63 micras. La equivalencia entre estos valores y los proporcionados por el equipo de medida con láser no es directa y depende tanto del propio equipo como de los parámetros de configuración que se utilicen durante el ensayo. Valores de rechazo inferiores producirán composiciones con una DTP con mayor cantidad de finos y por tanto las partículas tendrán una mayor superficie específica y mayor reactividad.

El procedimiento, en el caso del control de rechazo con tamiz, se inicia con la recolección de una muestra representativa de la suspensión en la salida del molino después de su paso por un tamiz de gruesos, el cual suele tener una luz de malla en torno a 700-800 micras. A continuación, se mide la densidad de la suspensión con ayuda de un picnómetro de 100 cm³ de capacidad y se calcula su concentración en sólidos. Estos 100 cm³ de suspensión se depositan sobre el tamiz de 45 o 63 micras (según empresa) y se lava la muestra bajo agua corriente hasta que el agua que cruza el tamiz salga limpia, sin turbidez. El material retenido por el tamiz se deposita en un recipiente de vidrio, metal o cerámica, se deja reposar un tiempo para que las partículas sedimenten, se decanta el agua con precaución de no perder sólido y se introduce el recipiente en una estufa de laboratorio para su secado. Una vez el material está seco se retira de la estufa y se pesa en una balanza. El resultado se expresa como el cociente entre la masa retenida seca frente la masa de producto seco inicial por 100. Nótese que, para la medida del rechazo se necesita la masa inicial de sólido en seco, pero se parte de una suspensión. En laboratorio esta masa se puede obtener midiendo directamente la concentración en sólidos de la suspensión o es conocida porque se ha preparado un molino con la cantidad de sólido pesada. Industrialmente esta masa seca inicial se estima a partir de la densidad de la suspensión medida con el picnómetro ya que secar la suspensión de forma correcta alargaría el ensayo demasiado. Es decir, la medida de rechazo en industria es más rápida que la que se podría obtener en condiciones de laboratorio, pero estará penalizada por un mayor error de medida.

Si se controla el grado de molturación con un equipo de difracción láser de laboratorio, igual que en el caso anterior, el análisis se inicia con la recolección de una muestra representativa de la suspensión en la salida del molino después de su paso por el tamiz de gruesos. Esta muestra se lleva a laboratorio y tras agitación, se extrae una pequeña cantidad con ayuda de una espátula y se introduce en el baño de agua del equipo láser para obtener una obscuración de haz adecuada. La obscuración de haz adecuada se consigue en fase muy diluida con tan solo una gota de barbotina, ya que una obscuración mayor impediría que la luz láser atravesara el medio adecuadamente. Nótese que, debido a la técnica de medida utilizada por el equipo, se acaba ensayando una pequeñísima y submuestreada fracción de barbotina. Por último, se inicia el ciclo de medida de la DTP en el equipo.

Se concluye así que, además de tratarse de técnicas de análisis manuales y discontinuas, ambas ofrecen datos diferidos en el tiempo, ya que existe un notable intervalo de tiempo entre la extracción de la muestra y la obtención del resultado, y se ven influenciadas por el operario. Se observa la necesidad, en el caso de la obtención del rechazo con tamiz, de disponer de telas de tamiz normalizadas y calibradas, ya que es frecuente su cambio por desgaste y de esta forma se evita que su reemplazo influya en la medida. En el caso de la medida con láser, se necesita conocer el índice de refracción y coeficiente de absorción del material a medir, si se desean medir mezclas como en el caso de la barbotina, los resultados obtenidos pueden ser imprecisos al utilizar distintos materiales dentro de una composición. Además, hay que tener en cuenta que, debido a las características de la técnica, el equipo asume que se trata de partículas esféricas en todos los casos, aunque no lo sean.

De todo lo comentado se extrae que se necesita de una técnica de medida industrial que solvente todos estos inconvenientes o que, al menos, los minimice.

5 Estado de la técnica de medida de tamaño de partícula

Los métodos de análisis granulométrico son muy variados y registran la respuesta de las partículas a un determinado fenómeno físico. Esta respuesta varía, según el tamaño de las partículas, para ciertos fenómenos físicos como son la velocidad de sedimentación, propiedades dieléctricas, dispersión de un haz de luz monocromático, permeabilidad al aire de un lecho de partículas, superficie específica, atenuación de ultrasonidos, etc. Además de estas técnicas de caracterización del tamaño indirectas también se tienen medidas directas de las dimensiones como la microscopía óptica o electrónica, uso de cámaras de alta sensibilidad... Cabe destacar que siempre será más favorable disponer de una medida directa de la propiedad que se quiere cuantificar, ya que las medidas indirectas suelen estar influenciadas por la interpretación que se haga de las mismas, y que puede ser correcta en mayor o menor medida. A pesar de que las medidas directas mediante imagen no están sujetas a interpretación, cabe decir que se obtienen imágenes en 2D de partículas que en realidad tienen 3D, por tanto, el tamaño que se obtendrá dependerá de cómo se orienten las partículas en el portaobjetos donde se colocan para su análisis. Se deduce así, que la medida

de tamaño de partícula es una medida compleja, que difícilmente consigue dar un resultado que interprete de manera exacta la realidad de la muestra objeto.

En la actualidad se dispone de multitud de instrumentos comerciales para la medida del tamaño de partícula diseñados para condiciones de operación muy específicas. Algunos de estos equipos se pueden usar on-line, in-line, off-line o en distintos modos con ligeras variaciones o incorporación de accesorios. También existen equipos capaces de analizar tanto muestras secas como muestras dispersas en suspensión acuosa u orgánica. El problema es que no existe un equipo capaz de medir todos los tipos de muestras. Las principales limitaciones vienen dadas por la cantidad de muestra disponible, el número de puntos deseados en la distribución de tamaños de partícula, el grado de intervención y destreza del operario que utiliza el equipo, el coste del instrumento, la preparación de muestra, el análisis del resultado o el grado de automatización necesaria entre otras.

A continuación, se enumerarán las diferentes técnicas que existen para determinar la distribución de tamaño de partículas (DTP), describiendo las de mayor utilización en la industria cerámica con sus ventajas e inconvenientes.

5.1 Tamizado

El tamizado es una de las técnicas para clasificar partículas más antiguas que existe y que sigue utilizándose ampliamente hoy en día. Es una técnica barata, robusta, sirve para un amplio rango de tamaños (de 100 mm a 20 micras) y de relativa simplicidad de uso. Un tamiz para análisis de tamaño es simplemente una malla de tamaño controlado, normalmente metálica, tensada sobre un soporte que permite el paso de partículas de tamaño menor a su luz de malla.

La determinación de tamaños mediante tamices se puede realizar para materiales pulverulentos de flujo fácil o flujo libre y en barbotinas bien desfloculadas. El método generalmente consiste en agitar la muestra a través de una serie de tamices dispuestos en batería. Esta agitación se puede conseguir mediante vibración mecánica, electromagnética, sónica, air-jet... El resultado se suele expresar como la masa retenida por cada luz de malla en porcentaje acumulado.



Figura 1. Medida de rechazo en húmedo en tamiz y batería de tamices. (Fuente: ITC)

El parámetro que se obtiene es el diámetro de tamiz (sieve diameter), tamaño del cuadrado a través del cual pasa la partícula. Se trata de un ensayo relativamente simple con una mínima preparación de muestra. Las principales fuentes de error o incertidumbre derivan de la colmatación de las mallas debido a una mala elección de los cortes o de un incorrecto mantenimiento del tamiz. Se pueden producir aglomeraciones o roturas del material durante el ensayo y la reproducibilidad del ensayo se reduce para el caso de partículas con formas aciculares. Entre sus principales ventajas cabe destacar la sencillez del análisis en sí, la baja inversión que supone la adquisición de una batería de tamices, la rapidez en la preparación de muestra y que, además, no se necesita un operario con elevada destreza. Como limitaciones se pueden citar, la necesidad de largos tiempos de análisis en ocasiones, sobre todo si se usan mallas muy finas, la complejidad de una posible automatización, la influencia de distintas excitaciones mecánicas (frecuencia, amplitud, forma de onda...) en el resultado para una misma muestra, la influencia del desgaste de las telas o del grosor de los hilos utilizados (normalizado de telas) sobre partículas con relaciones de aspectos altas, como es el caso de partículas aciculares con forma de aguja, que ofrecen resultados con una elevada incertidumbre. Por otra parte, si el tamizado se realiza de forma manual, la excitación mecánica la provoca directamente el operario, provocando una amplia variación en los resultados, ya sea por tratarse de diferentes operarios o incluso habiendo realizado todos los ensayos un único operario.

5.2 Técnicas basadas en la sedimentación

Las técnicas basadas en la sedimentación gravitacional son comúnmente utilizadas para obtener la distribución de tamaños de partículas en suspensiones. Existen dos tipos de equipos, los equipos que utilizan la transmisión de rayos X para analizar la sedimentación y los que utilizan luz infrarroja procedente de un LED para analizar la sedimentación mediante transmisión en muestras muy diluidas, y la reflexión de la luz o "backscattering" para muestras concentradas. De forma simple, los instrumentos que utilizan **transmisión de RX** se basan en la medida de la velocidad a la que las partículas sedimentan debido a las fuerzas gravitacionales que actúan en las partículas en contra del empuje generado por el fluido y la resistencia al avance o "drag". Esta relación se expresa mediante la ley de Stokes, la cual es válida solo para partículas que se consideran esféricas, rígidas y de superficie lisa. También supone que se alcanza una velocidad terminal de la partícula de forma instantánea y que se mueve sin ninguna interacción ni interferencia con otras partículas, condiciones que solo se cumplen en suspensiones muy diluidas. Además, es preciso conocer la densidad real del sólido y la densidad y viscosidad del medio suspensionante. Por tanto, si se tiene una suspensión con partículas de distinta naturaleza se obtendrán resultados con una mayor incertidumbre. Para un sólido de

densidad conocida, y para un líquido de densidad y viscosidad determinada, existe un diámetro máximo que se puede medir mediante esta técnica. Para partículas mayores de ese diámetro la ley de Stokes no se puede aplicar ya que el régimen de caída de la partícula deja de ser laminar. En el caso de suspensiones cerámicas ese diámetro máximo se sitúa en torno a las 63 micras. Para el cálculo de la velocidad de sedimentación, la ley de Stokes se combina con la ley de atenuación de la radiación electromagnética de Lambert-Beer. Mediante el principio de absorción de rayos X se calcula la concentración a distintas alturas del recipiente donde se ubica la muestra y con estos datos se calcula su velocidad de sedimentación. Aplicando la velocidad de sedimentación y otros parámetros en la ley de Stokes, se estima la distribución de tamaños de partícula.

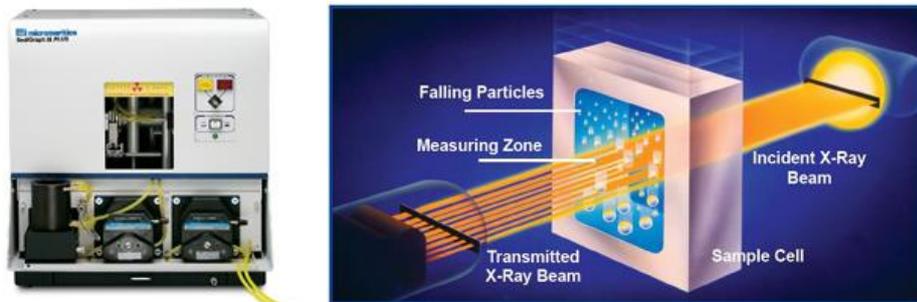


Figura 2. Equipo de medida de tamaño de partícula Sedygraph y principio de medida. (Fuente: Micromeritics)

El rango de medida típico se encuentra entre las 0,1-300 micras aunque, como ya se ha comentado, este valor máximo depende de la viscosidad del líquido suspensionante, situándose en torno a 63 micras para barbotinas cerámicas bien desfloculadas. El equipo se puede utilizar de forma “off-line” o “on-line” pero siempre con funcionamiento por lote, ya que se carga la muestra en el equipo y se necesita de un tiempo de análisis hasta poder volver a cargar una muestra nueva. Su modo de operación es relativamente simple y tan solo requiere del entendimiento de unos principios físicos básicos. Sus fortalezas: preparación simple sin requerir un alto grado de destreza del operador, es un ensayo relativamente rápido si no se pretenden analizar fracciones muy finas, es una técnica robusta y adecuada para ambientes industriales, el equipo no requiere de una fuerte inversión comparado a otros equipos de medida de tamaño de partícula y se puede usar en un amplio rango de medida de tamaños con pocos cambios. Como posibles fuentes de error se pueden citar:

- Incorrecto posicionamiento del vaso de sedimentación.
- Incorrecta preparación de muestra o configuración del ensayo.
- Inadecuado control de la temperatura durante la sedimentación. Cambios $> 0,05$ °C/min pueden generar corrientes de convección que perturben la sedimentación laminar. Se debe evitar la luz solar directa sobre el vaso de sedimentación.
- Tener un número de Reynolds demasiado alto ($> 0,25$). Si se supera este valor se debe utilizar un líquido de mayor viscosidad o modificar la ecuación utilizada.
- Inadecuada dispersión de las partículas debido a una incompleta desaglomeración.
- Vibraciones en el equipo durante el ensayo.
- Burbujas en la suspensión. Se recomienda no agitar la muestra vigorosamente. Normalmente se detectan visualmente.
- Ventanas de la celda sucias. Se debe comprobar que con líquido limpio se tiene un valor de fondo de lectura adecuado.
- Presencia de poros en las partículas que retengan aire.
- Dependencia del operador.

Como limitaciones citar que no se puede usar para el análisis de muestras con partículas de diferentes densidades. En las barbotinas cerámicas se tiene una composición con distintos materiales, pero con densidades similares, que pese a provocar una menor precisión del método, no lo imposibilitan. Se trata de un ensayo de larga duración y si además se desea analizar tamaños de partícula por debajo de 1 micra las técnicas de sedimentación gravitacional no son adecuadas y se debería realizar una sedimentación centrífuga para acelerar el ensayo. Por otra parte, la sensibilidad y precisión del instrumento está muy influenciada por la absorción de rayos X de los materiales, y cuando se trata de muestras multicomponentes es posible obtener una mayor incertidumbre en la medida. Se debe tener en cuenta que factores físicos como: la carga de los sólidos, la interacción entre partículas, el movimiento Browniano (en ciertos tamaños de partícula) y la diferencia de densidad entre el líquido suspensionante y el sólido a analizar, tienen una fuerte influencia en la precisión del método de medida. Este tipo de equipos tiene una inversión relativamente baja (en torno a los 60.000 €) pero la limitación en el tamaño de partícula máximo a analizar y la lentitud del ensayo hace que sea poco viable para su uso “on-line” en el entorno industrial.

Por otra parte, los equipos que utilizan **luz infrarroja procedente de un LED** realizan la medida de la velocidad de sedimentación leyendo el “backscattering” y aplicando la ley de Mie para suspensiones concentradas, y la transmisión con la ley de Lambert-Beer para suspensiones diluidas. Estas leyes se aplican juntamente con la ecuación general de sedimentación de Stokes extendida para el cálculo del diámetro medio. A este tipo de técnica se le conoce como **SMLS** por sus siglas en inglés “**Static Multiple Light Scattering**”. Aunque, en principio, mediante la técnica SMLS se puede medir el diámetro medio de suspensiones concentradas con el “backscattering”. En el manual del equipo y mediante un ensayo experimental se confirma que si no se tiene un porcentaje de transmisión de luz de al menos un 0,2%, la medida del tamaño de partícula no se puede realizar. Por tanto, si la concentración de la suspensión es tan alta que no permite el paso de luz, aún teniendo la medida de luz reflejada, no se puede analizar el tamaño

de partícula. En el caso de barbotinas la concentración de sólido alcanza el 70% en peso y en un estado inicial de la muestra la transmisión de la luz es nula, imposibilitando así la medida de tamaño de partícula mediante esta técnica. A medida que tiene lugar la sedimentación de la muestra, el valor de transmisión aumenta y se puede obtener un tamaño medio de partícula, pero este tamaño medio ya sería de la muestra sedimentada y después de un periodo de tiempo prolongado en el tiempo, orden de magnitud de horas, lo que imposibilita su implementación como técnica de análisis rápida en entorno industrial. Además, aunque la marca estrella de este tipo de equipos (TURBISCAN) está trabajando en un módulo que permita la introducción de muestras en continuo, en la actualidad la forma de introducir la muestra al equipo es mediante el llenado de un vial de dimensiones y óptica concretas de forma manual por parte de un operario. Cabe destacar que el equipo tan solo ofrece una medida del tamaño promedio de la muestra, no ofrece datos de la distribución del tamaño de partícula. También es necesario conocer los índices de refracción del sólido y el líquido suspensante, así como la densidad del sólido. Como en el caso del SEDYGRAPH es necesario conocer parámetros físicos como la densidad del sólido, viscosidad del líquido y densidad del líquido para la estimación del tamaño de partícula medio. En cuanto al precio de mercado de este tipo de equipos, aunque depende del modelo elegido, y de sus funcionalidades y accesorios, se encuentra en torno a los 60.000€. Inversión similar al equipo SEDYGRAPH.

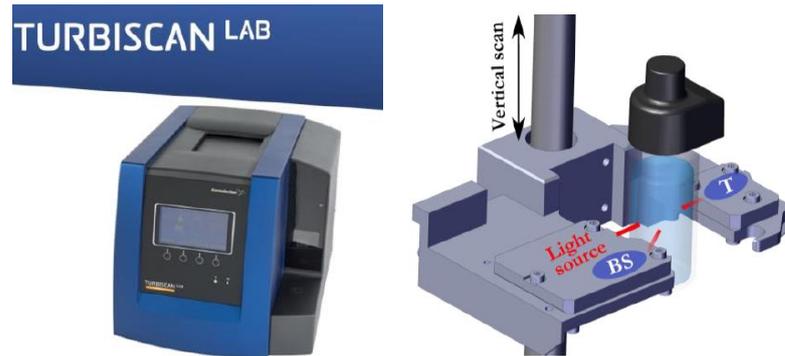


Figura 3. Equipo de medida de sedimentación, estabilidad y tamaño de partícula medio TURBISCAN. Esquema básico del principio de medida SMLS. (Fuente: Turbiscan).

5.3 Técnicas basadas en la difracción de luz láser

Los métodos basados en la difracción de la luz por suspensiones se empezaron a implantar a finales de los años 70. Los fabricantes originales eran Cilas Granulometer, Malvern Particli Sizer y Microtrac. En la actualidad existen otras marcas como Fritshch, Coulter y Horiba entre otros. El diseño de los instrumentos de difracción laser se basan en que el patrón de difracción de la luz en un detector es la suma de los patrones de difracción producidos por cada partícula en la muestra. La deconvolución de estos patrones de difracción proporciona información del tamaño de las partículas en la muestra. Para que este método funcione se debe asegurar que no existan difracciones de luz múltiples, es decir, que la luz difractada por una partícula no interacciona con otra partícula y se vuelva a difractar. Esta condición limita considerablemente la concentración de partículas que se puede analizar. Al utilizar muestras muy diluidas se tiene un elevado submuestreo y por tanto, el introducir una muestra representativa al equipo es fundamental para obtener resultados que representen la realidad de la muestra. Esta concentración límite depende de la naturaleza de la fuente de luz, de factores geométricos constructivos y del sistema de detección de luz. Este tipo de instrumentos se pueden utilizar para analizar polvos secos, materiales pulverulentos dispersos en base agua u orgánica e incluso aerosoles finamente dispersos. Es un equipo de utilización típica en el ámbito del laboratorio, aunque se han diseñado accesorios que permiten la recolección de muestra de una corriente, su dilución e introducción en la celda de medida, haciendo posible su uso en el ámbito industrial.

Al igual que en el caso de la sedimentación, se asume que las partículas son esféricas. Este tipo de instrumentos están diseñados para aplicar distintos modelos ópticos para traducir los patrones de difracción a tamaño de partícula. Si el tamaño de las partículas es significativamente mayor que el de la longitud de onda de la luz incidente, puede utilizarse la difracción de Fraunhofer para evaluar la distribución de tamaños de partícula. El límite inferior de medida mediante Fraunhofer suele situarse en torno a las 2 micras. Si el tamaño de partícula es del mismo orden que la longitud de onda de la luz incidente, la dispersión resultante puede describirse por la teoría de Mie que permite el análisis hasta 0.1 micras, pero hay que considerar el índice de refracción y el coeficiente de absorción de las partículas para la interpretación de los datos. En el rango de aplicación de la teoría de Mie, la técnica es sensible a la morfología irregular de las partículas y a variaciones del índice de refracción en muestras complejas constituidas por mezclas de distintos materiales.



Figura 4. Equipo de medida de tamaño de partícula láser (MALVERN) y principio de medida simplificado (SHIMADZU).

El rango de medida típico de un equipo de medida de tamaño de partícula por difracción láser se encuentra entre 0,04 – 8000 micras. Pero esto no significa que se pueda medir cualquier material cuyas partículas tengan un tamaño dentro de este rango, ya que, según la densidad del material, habrá un diámetro máximo que la bomba del equipo pueda impulsar hasta la celda de medida de forma adecuada. Se trata de equipos sencillos para su utilización, pero necesitan que el operador tenga unos conocimientos básicos acerca del principio de medida y de los algoritmos utilizados para obtener la distribución de tamaños de partícula. Existen equipos mixtos para medida de polvos en suspensión acuosa u orgánica y para polvos secos. Suelen ser equipos de medida off-line en laboratorio, aunque existen algunos instrumentos que se pueden utilizar de forma on-line mediante la adición de algún accesorio o ya han sido diseñados para su uso on-line como los mostrados en la figura 5. Los tres equipos funcionan bajo el mismo principio de difracción láser y con un sistema de muestreo, dilución y limpieza automático. La inversión en los equipos OUTOTEC o INSITEC es elevada, en torno a los 200.000 €. El equipo de marca XOPTICS es más económico con una inversión de unos 50.000 €. El equipo marca OUTOTEC está más centrado en minería y es muy similar al equipo MALVERN. Del equipo marca MALVERN se conoce que se intentó instalar en el tejido industrial de Castellón con escaso éxito debido a su elevado precio y a la poca robustez de los resultados obtenidos según conversaciones mantenidas con un distribuidor y una empresa que adquirió tres equipos para controlar el tamaño de partícula en su planta. Un factor clave en contra de este tipo de equipos es que la corriente que se quiere muestrear es de elevado caudal y el equipo trabaja en fase muy diluida, se tiene una muestra con baja representatividad debido al enorme submuestreo de la corriente. En cuanto al equipo marca XOPTICS, desde el ITC, y dentro del marco de este proyecto, se enviaron distintas muestras de barbotina controladas en laboratorio a Reino Unido para su análisis. Al comparar los resultados, se encontraron fuertes discrepancias que corroboraban que este tipo de tecnología quizás no es la más adecuada para el tipo de control que se quiere realizar en el proyecto (resultados del equipo XOPTICS en el E.2.1).

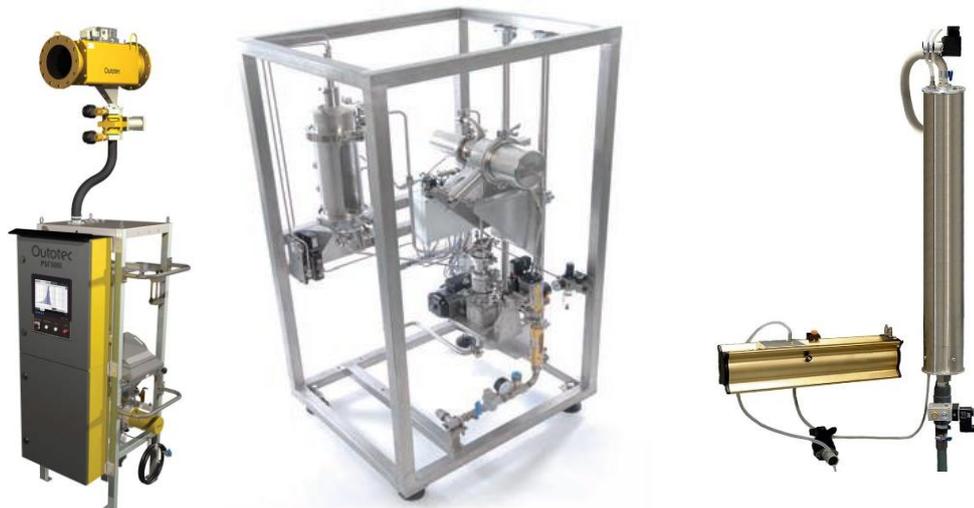


Figura 5. Medidor de tamaño de partícula por difracción láser en línea. De izquierda a derecha: OUTOTEC PSI500i, INSITEC (MALVERN) y XOPTICS.

Usualmente, la principal fuente de error es debida a una incorrecta preparación de muestra, que viene dada por:

- Análisis de una muestra no representativa.
- Incompleta desaglomeración.
- Rotura de partículas durante la dispersión mediante la sonicación o elevada cizalla en dispersión en seco.
- Inestabilidad de la dispersión por floculación, reaglomeración, evaporación, gelificación...
- Inclusión de burbujas de aire debido a algún espumante o una agitación demasiado vigorosa.

Otras fuentes de error o incertidumbre en la medida mediante esta tecnología pueden venir derivadas de la configuración del equipo según el material a analizar (algoritmos de análisis), además de que también existe cierta dependencia del operario. Como limitaciones, señalar que la eficiencia del equipo es altamente dependiente del diseño del equipo. Según el láser utilizado

(longitud de onda, potencia...), número de detectores, posición de detectores, sensibilidad... se obtendrán unos resultados u otros. Esto implica que un mismo material puede dar distribuciones de tamaño de partícula distintas según el equipo donde se analice. Otra importante limitación es que en muchas ocasiones se necesita conocer las propiedades ópticas del material a analizar lo que puede aumentar la incertidumbre de medida en el caso de mezclas o incluso imposibilitar el análisis de materiales de naturaleza desconocida. Al trabajar en fase diluida se debe asegurar una adecuada dispersión de los aglomerados sin llegar a romper las partículas. En ocasiones es complicado distinguir entre aglomerados o partículas dispersas e incluso con una perfecta dispersión, las partículas pueden volver a aglomerarse durante el ensayo. Si la forma de las partículas tiene poca esfericidad la incertidumbre de la medida aumenta considerablemente. Por último, aunque ya se ha comentado anteriormente, es importante recalcar la imposibilidad de analizar muestras concentradas.

5.4 Analizadores de tamaño de partícula por electro resistencia (contadores de partículas)

Los analizadores de tamaño de partícula por electro resistencia, por ejemplo, el Contador Coulter, son adecuados en teoría para la medida de partículas en el rango 0,5 – 1000 micrómetros. El principio de operación de este equipo se basa en la determinación de la electro resistencia que produce un volumen de partículas en una suspensión electrolítica. Una suspensión diluida de partículas se agita y desplaza por una pequeña abertura de diámetro conocido. Una intensidad de corriente se mantiene entre dos electrodos localizados a cada lado de la abertura. A medida que cada partícula pasa a través de la abertura, se desplaza una cantidad de volumen de electrolito equivalente y las partículas son detectadas debido a la fluctuación en la impedancia. Los cambios en la impedancia son detectados como pulsos de voltaje proporcionales al volumen de la partícula. Estos pulsos son amplificados y escalados de acuerdo con un número de diámetro de esfera equivalente preconfigurado según un tamaño de clase o canal, calibrado mediante partículas de tamaño conocido.

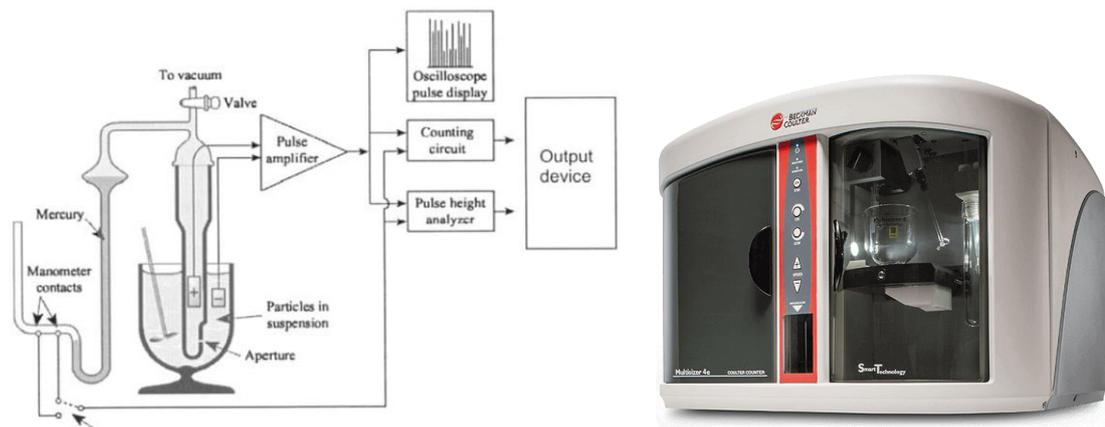


Figura 6. Esquema del principio de medida John Wiley and sons. Equipo Multisizer 4 de BECKMAN COULTER.

Como posibles fuentes de errores en la medida se pueden citar: excesivo polvo en suspensión en la zona de medida, ruido eléctrico externo, incorrecta elección de orificios, electrolito o parámetros de configuración, contaminación del electrolito, bloqueo de orificios, aglomeración de las partículas, coincidencia de partículas en el orificio debido a una elevada concentración, burbujas en el orificio, poca señal de medida por utilizar un incorrecto electrolito o sedimentación de partículas en la zona cercana a la salida del orificio.

Cabe decir que en la práctica, el contador COULTER necesita de múltiples aberturas cuando la distribución de tamaños de partícula es ancha y puede producirse una interacción no deseada entre el electrolito y las partículas según la naturaleza de ambos. Por otra parte, como en el caso de la difracción láser, al trabajar en fase diluida se debe asegurar una adecuada dispersión de los aglomerados sin llegar a romper las partículas y el principio de medida imposibilita el análisis de muestras concentradas lo que genera un elevado submuestreo que puede provocar la obtención de resultados poco representativos.

5.5 Técnicas de caracterización basadas en microscopía óptica o electrónica con análisis de imagen

Las técnicas de microscopía enfocadas a la caracterización del tamaño de partícula son una potente herramienta que permiten tanto caracterizar el tamaño de partícula, como obtener la distribución de tamaños y observar la morfología de las partículas. Están basadas en la observación directa de las partículas y a partir de la medida de sus áreas se pueden definir equivalencias con el diámetro de las mismas. Usualmente, los tamaños calculados son expresados como diámetros de esfera con la misma área proyectada que el área proyectada de la partícula. Una de las principales ventajas de este tipo de técnicas es que se trata de una medida directa de la partícula y determina la forma de las partículas. Existen en el mercado numerosos equipos comerciales con paquetes de software de análisis de tamaño de partícula incluidos. Algunos de estos equipos necesitan una buena dispersión de

partículas mientras que otros consiguen discernir las partículas individuales entre los conglomerados o aglomerados de partículas.

Mediante esta técnica se pueden estudiar un amplio rango de materiales con distintas distribuciones de tamaños desde el nanómetro hasta la escala de los milímetros. Algunos de estos instrumentos están basados en microscopios ópticos convencionales, cámaras de alta sensibilidad, microscopios electrónicos de barrido (SEM) o microscopios electrónicos de transmisión (TEM). La elección de un instrumento u otro depende del tamaño de las partículas que se desee estudiar. Cabe decir que el coste del instrumento, generalmente, aumenta al disminuir el tamaño de las partículas a evaluar.

Los microscopios ópticos son los más asequibles, sencillos de operar y mantener comparados a los microscopios electrónicos (el mantenimiento de un microscopio electrónico se sitúa en torno a los 20.000 € anuales). Por el contrario, este tipo de microscopios están muy limitados en cuanto a magnificación y resolución se refiere con un límite práctico de partículas de 1 micra y teórico de 0.2 micras. Normalmente se recomienda que las partículas a analizar sean al menos 10 veces más grandes que el límite de la resolución del objetivo de la lente que se esté utilizando.

Los microscopios electrónicos de barrido tendrían un rango de trabajo entre 0.1-1000 micrómetros dependiendo de la calidad del instrumento que se utilice y en transmisión el rango se movería entre los 0.01-10 micrómetros.



Figura 7. Distintos tipos de microscopios (óptico, electrónico de barrido y electrónico de transmisión).

La preparación de muestras en microscopia óptica es relativamente sencilla y rápida en comparación con la preparación de muestras para SEM donde es habitual el metalizado de muestras. Las muestras para TEM deben prepararse en capas muy finas y requieren una gran cantidad de tiempo y esfuerzo para obtener buenos resultados. Sin embargo, tanto SEM como TEM tienen una mayor profundidad de campo y enfoque a distintos niveles y posibilitan la observación de partículas de distinto tamaño simultáneamente en el mismo campo de visión sin necesidad de reenfoques.

El principal problema de este tipo de técnicas para su uso en el control del tamaño de partículas radica en que son equipos que necesitan de una preparación de muestra compleja, discontinua y difícil de automatizar. Además, el área analizada es muy pequeña y se necesita un gran número de medidas para tener un resultado representativo de la muestra. Para superar estas limitaciones se han desarrollado equipos que utilizan cámaras de alta sensibilidad. Este tipo de sensores tienen un enfoque más profundo que los microscopios ópticos sin llegar a la resolución de los microscopios electrónicos. Existen modelos para el análisis de polvos secos o para suspensiones dispersas. Suelen utilizar dos tipos de cámaras, una cámara analiza las partículas gruesas y otra cámara macro o “zoom” realiza el análisis de las fracciones más finas.

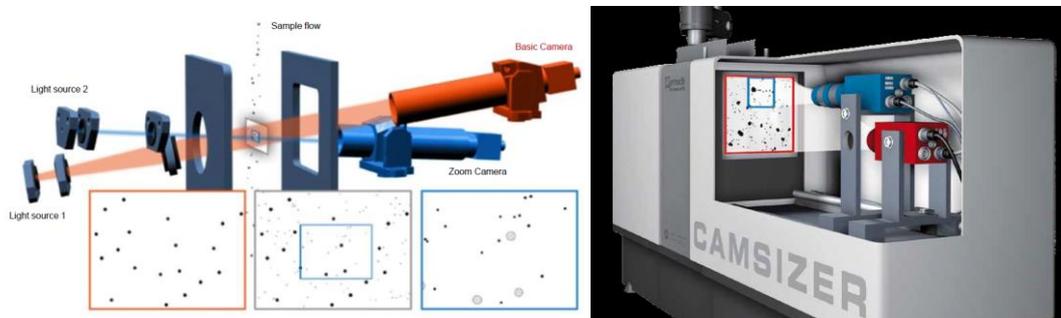


Figura 8. Camsizer P4 para análisis de tamaño de materiales pulverulentos de RETSCH.

A pesar de que las cámaras son de alta sensibilidad, permiten medidas en continuo (con los accesorios adecuados), con buen enfoque y pueden analizar gran número de partículas obteniendo medidas representativas. Es imprescindible que las muestras introducidas sean polvos perfectamente desaglomerados o suspensiones dispersas muy diluidas, ya que son técnicas de análisis de imagen dinámicas que se basan en la transmisión de luz visible. Su precio de venta depende del modelo y accesorios seleccionados, pero es similar al de los equipos de difracción láser.

Existe en la actualidad un tipo de tecnología para la determinación de tamaño de partícula basada en el análisis foto-óptico de imágenes mediante sonda y cámara CCD (Charge Coupled Device o, en español, Dispositivo de Carga Acoplada). Este tipo de sondas se pueden introducir directamente en línea de producción y disponen de accesorios de limpieza de la ventana de la sonda mediante chorros tangenciales de agua a presión además de que el propio software puede obviar incrustaciones permanentes sin necesidad de retirar la sonda para su limpieza profunda.



Figura 9. Sondas SOPAT para el análisis de tamaño de partícula.

Este tipo de dispositivos permiten medidas “in-line” en puntos del proceso de difícil acceso, pero por el contrario ofrecen un campo de visión de tan solo 0,64 mm para el intervalo de tamaños a analizar en el caso de barbotinas. Serían necesarias multitud de medidas para tener una medida representativa de la muestra. Por otra parte, este tipo de sondas son capaces de medir fases concentradas, pero después de consultar con el fabricante, una barbotina al 70% sería una muestra demasiado opaca para su análisis. El precio de compra de este equipo de medida se encuentra en el rango de los 120.000 € sin tener en cuenta los accesorios de limpieza.

5.6 Equipos de medida de sonda por reflectancia láser

Otro tipo de equipos para el control del tamaño de partícula basados en una sonda insertable en proceso, utilizan el principio de medida de la reflectancia de un haz láser perfectamente colimado sobre una ventana de zafiro. Este tipo de principio de medida se conoce como FBRM por sus siglas en inglés de “Focused Beam Reflectance Measurement”. Mediante esta técnica se pueden medir, en tiempo real, partículas, aglomerados y gotas en emulsiones de forma continua y en alta concentración (barbotinas opacas o translúcidas) según el fabricante. La concentración máxima medible se encuentra en torno al 40% v/v [30]. Su rango de medida se encuentra entre los 0,5-1000 micrómetros según la concentración a analizar.



Figura 10. Sonda FBRM (Particle Track G400) de la marca METTLER TOLEDO.

Esta sonda se inserta en ángulo directamente en la corriente del proceso para asegurar que las partículas fluyen fácilmente a través de la ventana del equipo. Esta ventana está construida en zafiro para disminuir el desgaste o rayado de las partículas que chocan con ella. Desde la sonda se lanza un haz láser que se concentra y colima a través de una serie de lentes ópticas hasta obtener un “spot” de luz de muy pequeño diámetro sobre la ventana. La óptica rota a velocidad constante (usualmente 2 m/s) produciendo un haz que escanea a alta velocidad las partículas que pasan sobre la ventana. A medida que el haz láser escanea la ventana, las partículas individuales, aglomerados o gotas de distinta naturaleza al medio vehículo retrodispersan la luz laser hacia un detector. Los distintos pulsos retrodispersados se detectan, cuentan y se mide su duración. Sabiendo su duración y conociendo la velocidad de escaneo se puede calcular la distancia de la partícula. Esta distancia se conoce como “chord length” y está relacionada con el tamaño de partícula. Según el fabricante se pueden medir miles de partículas por segundo obteniéndose una precisa y muy sensible distribución de “chord lengths” en tiempo real. La distribución de estas distancias está íntimamente relacionada con el tamaño de partícula y permite la monitorización de procesos de principio a fin.

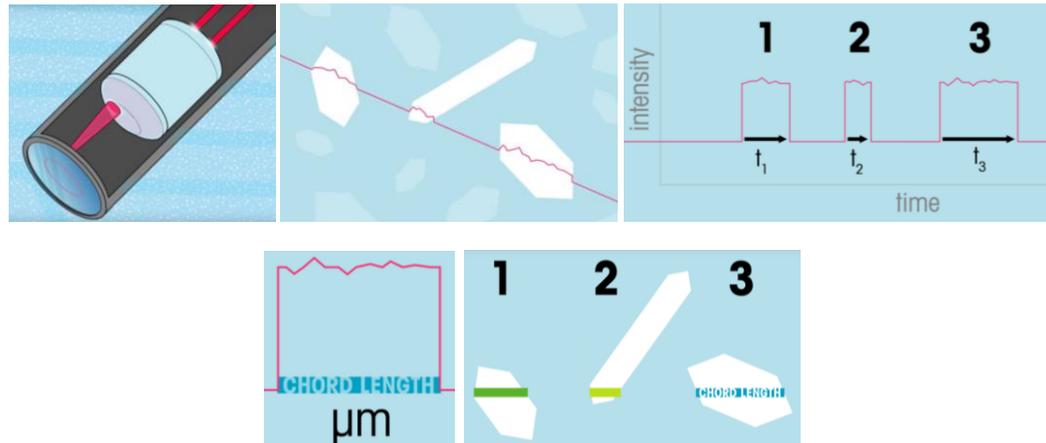


Figura 11. Principio de medida sonda FBRM (METTLER TOLEDO).

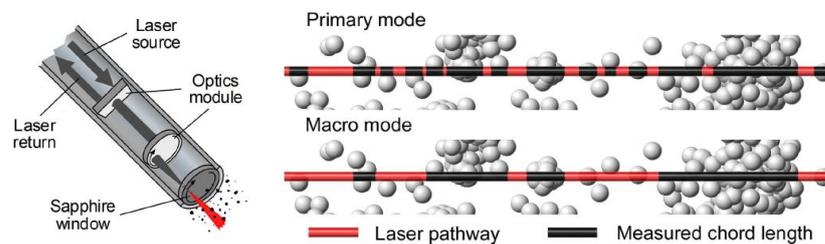


Figura 12. Representación esquemática de la sonda FBRM e ilustración de la medida de “chord length” en agregados [15].

Los puntos clave de esta técnica de medida son:

- El posicionamiento de la sonda con respecto al flujo a medir y el punto focal del láser. El fabricante provee ciertas recomendaciones, pero es esencial cierta experiencia y cualificación para utilizar el equipo de forma correcta.
- La posibilidad de medición depende de la visibilidad de las partículas en el medio. Se necesita suficiente diferencia de índice de refracción entre las partículas y el medio.
- La señal depende de la concentración de partículas. Por tanto, la calibración se debe realizar a una concentración predefinida o en un rango de concentraciones concreto.
- El ensuciamiento de la ventana que está en contacto con la corriente a analizar puede ser un problema en tiradas largas. Este ensuciamiento puede minimizarse con un buen posicionamiento de la sonda.
- Si se instala la sonda de forma “in-line” se requiere de un bypass para permitir el mantenimiento.
- La distribución “chord length” obtenida no es una distribución de tamaños de partícula.

A pesar de que se trata de un equipo muy interesante para el control del tamaño de partícula a tiempo real, en línea y fase concentrada, se trata de un equipo diseñado para farmacia o química avanzada, con una inversión muy elevada difícilmente justificable para la implementación en la molienda de material destinado a la fabricación de cerámica estructural o baldosas. Por otra parte, aunque el fabricante no ofrece rangos de trabajo en cuanto a concentración, en bibliografía se habla de medida de tamaño de partícula en concentraciones hasta el 20% w/v [16] o del 40% v/v [30] por lo que la barbotina concentrada al 70% w/w (45% v/v) probablemente podría ser medida mediante esta técnica. El resultado obtenido depende de la concentración del material a analizar, a pesar de que se controla la dosificación de vehículo y materiales sólidos en la entrada del molino. Es habitual que la concentración en sólidos fluctúe durante el proceso, lo que puede provocar una mayor incertidumbre en la medida para este tipo de técnica debido a su sensibilidad frente a este parámetro. Otro aspecto a tener en cuenta es la posibilidad de obtener un falso resultado por aglomeración de partículas finas, siendo este efecto bastante común en suspensiones plásticas con arcilla, pese al uso sistémico de desfloculantes. Además, a pesar de que la sonda consta de una ventana de zafiro, la barbotina es un producto tan abrasivo que rayará con toda seguridad esta ventana de medida, pudiendo llegar a inutilizar el equipo.

5.7 Medida de tamaño de partícula mediante ultrasonidos

La distribución de tamaños de partícula y concentración de una dispersión coloidal puede ser determinada midiendo la velocidad ultrasónica y/o el coeficiente de atenuación como una función de la frecuencia mediante un modelo matemático que interprete el espectro. La espectroscopia ultrasónica puede analizar tamaños de partícula entre los 10 nm y los 1000 micrómetros y es adecuada para la medida de suspensiones con concentraciones hasta el 50 wt% [17]. Esta técnica tiene ciertas ventajas con respecto a otras técnicas de medida ya que puede medir muestras ópticamente opacas sin necesidad de preparación de muestra. El rango de tamaño medible está relacionado con el rango de frecuencia utilizado por el emisor y la sensibilidad del receptor. El rango de 1 a 200 MHz posibilita la detección de partículas desde los 10 nm a los 100 micrómetros comentados. Otros fabricantes aseguran utilizar el rango entre 100 kHz y 200 MHz con un rango de tamaños de detección posibles entre los 0,1 – 3000

micrómetros a concentraciones entre el 1 – 70 % en volumen dependiendo del material a analizar [18]. Otros fabricantes indican un rango de medida de concentración de 0,5 – 50% v/v para suspensiones de partículas y de 0,5 – 80% v/v para emulsiones, siempre dependiendo de la naturaleza de los materiales en suspensión o emulsión, así como del vehículo utilizado [19]. Este tipo de equipos se basan en la detección de las partículas o gotas embebidas en un líquido mediante espectroscopia acústica, la cual funciona transmitiendo ondas sonoras a través de la muestra. La atenuación del sonido se mide en un amplio rango de frecuencias y el tamaño de partícula se calcula mediante un software que compara el espectro de atenuación medido con el comportamiento predicho por el modelo acústico. Las ondas acústicas viajan a través de la muestra como una serie de oscilaciones mecánicas por la estructura a nivel macroscópico y microscópico. A medida que la onda sonora se propaga por un líquido puro la amplitud de la oscilación de la onda mecánica se atenúa. Midiendo como disminuye esa amplitud con la distancia se puede calcular el coeficiente de atenuación. Si además del líquido existen partículas en suspensión, esta atenuación se ve incrementada debido a pérdidas visco-inerciales, termoelásticas y por retrodispersión.

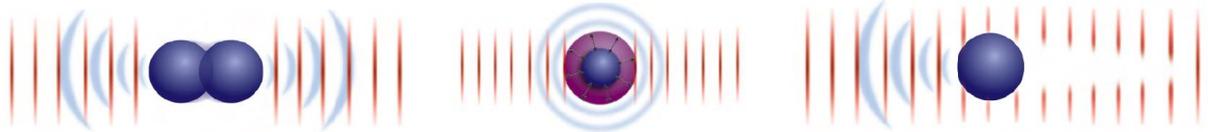


Figura 13. Representación esquemática pérdidas visco-inerciales, termoelásticas y retrodispersivas [19].

Para realizar la estimación del tamaño de partícula, el programa informático implementado en este tipo de equipos debe tener en cuenta cada una de estos fenómenos y su proporción, además de la pérdida de energía en forma de calor. De todo esto se infiere que la estimación del tamaño de partícula mediante la atenuación de ultrasonidos es una medida indirecta con multitud de parámetros a tener en cuenta para obtener resultados adecuados. Existen distintas configuraciones posibles de colocación del transmisor y el receptor. En la configuración habitual de trabajo, se hacen pasar ondas ultrasónicas de baja energía a través de la muestra desde un transmisor hasta un receptor que se posiciona opuestamente en un plano paralelo a una distancia de unos pocos milímetros. Esta distancia o GAP entre receptor y emisor suele ser variable y depende de “opacidad” o capacidad de atenuación de la muestra a analizar. Generalmente, cuanto más concentrada se encuentra la muestra se deberá utilizar un GAP menor para obtener una intensidad de señal en el receptor adecuada. La suspensión o emulsión para analizar se hace pasar entre emisor y receptor mientras se emiten, reciben y analizan las ondas acústicas. Partículas con tamaño superior a la onda acústica provocan una elevada amortiguación o atenuación de la onda mientras que partículas más pequeñas que la longitud de onda emitida apenas provocan atenuación. Realizando un barrido de longitudes de onda y detectando la atenuación se puede llegar a estimar el tamaño de partícula mediante la utilización de un modelo matemático que interpreta dicha atenuación según la longitud e intensidad de la onda emitida.

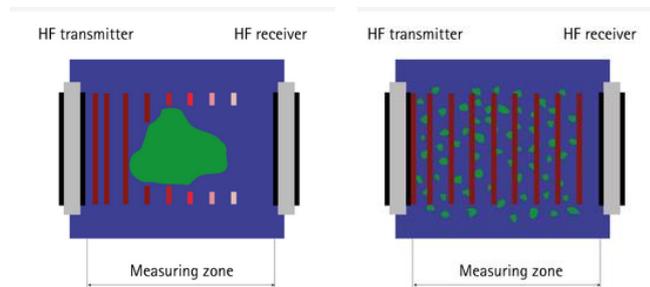


Figura 14. Representación de la atenuación de partículas grandes o pequeñas frente a una misma longitud de onda incidente [18].



Figura 15. ULTRASIZER SV de Malvern y sonda OPUS de Sympatec.



Figura 16. Montaje sobre poyata para pruebas con la sonda OPUS de Sympatec.

Como limitaciones y posibles problemas al utilizar esta técnica de caracterización de tamaño de partícula, se encuentra que los valores de las propiedades físicas del material a analizar son fundamentales para obtener una distribución de tamaños de partícula fidedigna. Estas propiedades no siempre están disponibles para el material a analizar y en el caso de querer analizar mezclas pueden obtenerse incertidumbres importantes. Al analizar materiales con alta concentración, si la señal de atenuación recibida es débil, el ruido puede disminuir la repetibilidad del ensayo. Además, al trabajar a alta concentración, las interacciones entre partícula-partícula y múltiple "scattering" puede generar mucha incertidumbre de medida. Si se realiza una calibración experimental del equipo se debe realizar con sumo cuidado.

En principio, debería ser posible la medida de barbotina cerámica mediante este equipo, ya que se suele procesar a una concentración másica del 70% w/w que en volumen equivaldría a un 45% v/v aproximadamente, ubicándose en el rango alto de medida del equipo. Hay que tener en cuenta que la retrodispersión acústica para suspensiones a alta concentración y con distribuciones de tamaño anchas difiere sustancialmente de la que ocurre para partículas monodispersas. Al aumentar la concentración, la aproximación para partículas monodispersas deja de ser válida debido a que la distancia entre las partículas es menor y el "scattering" de una partícula se ve influenciado por la retrodispersión procedente de todas partículas de la vecindad. De forma sencilla, la onda retrodispersada por una partícula vuelve a retrodispersarse por las partículas adyacentes. Este fenómeno es conocido como múltiple retrodispersión y se debe tener en cuenta para concentraciones superiores al 10% v/v [20] [17]. Cabe destacar que, la presencia de pequeñas burbujas de gas puede oscurecer la señal debido a que atenúan intensamente el ultrasonido, por lo que sería necesario instalar una unidad especial que desgasifique la muestra, o configurar frecuencias donde esas burbujas no afecten en gran medida a la señal [17]. Por otra parte, el modelo mediante el cual se estima el tamaño de partícula se fundamenta principalmente en la relación entre el espectro de atenuación y las propiedades físicas, como la viscosidad. La viscosidad es una propiedad compleja, crítica en la atenuación y que puede afectar fuertemente al cálculo de la distribución de tamaños [21]. En la molienda continua de barbotina cerámica, se añaden desfloculantes para disminuir la viscosidad de la suspensión y favorecer la molienda e impulsión. En la actualidad, pese a los intentos de medir en continuo esta propiedad, la viscosidad se mide de forma manual y esporádica, y fluctúa de forma natural durante la operación de molienda. Del mismo modo, también existen fluctuaciones en la temperatura de la suspensión en el proceso, la cual afecta a la viscosidad y de forma directa a la atenuación de la onda acústica [24]. Otro aspecto a tener en cuenta sería el desgaste de las ventanas de zafiro por donde circula la barbotina. Según el fabricante, el tiempo estimado de cambio de ventanas para este producto en concreto sería cada 3 años. El precio de venta del producto ronda los 155.000 €. Esta inversión es elevada para el control de un único molino y se debería plantear un sistema de by-pass múltiple para el control de varios molinos con un único sensor. Al no existir en la actualidad para el caso concreto que se trata en este proyecto, debería adaptarse y validarse en condiciones de operación industrial para evaluar su robustez de muestreo, mantenimiento y limpieza en aras de un funcionamiento automático con poca o ninguna intervención de operarios.

5.8 Equipos de medida mediante tomografía.

En la actualidad se están desarrollando nuevas técnicas para la medida de barbotinas densas en tuberías y vasos o recipientes. Se pueden utilizar diferentes propiedades para realizar dichas medidas como son, la impedancia, la capacitancia, carga, transmisión de rayos, transmisión de luz, resonancia magnética, emisión de positrones... En este momento, se puede medir la concentración de partículas de la muestra, pero aún no es posible dar información del tamaño de partícula por debajo de los 10 mm.

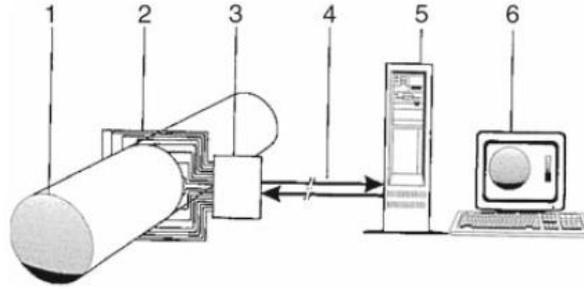


Figura 17. Esquema de montaje sobre tubería para la medida por tomografía vía impedancia [30].

Existen en la actualidad montajes experimentales para la tomografía 3D mediante rayos X. Este tipo de equipos consiguen sacar en tres dimensiones toda la porosidad que existe en una muestra a análisis [31].

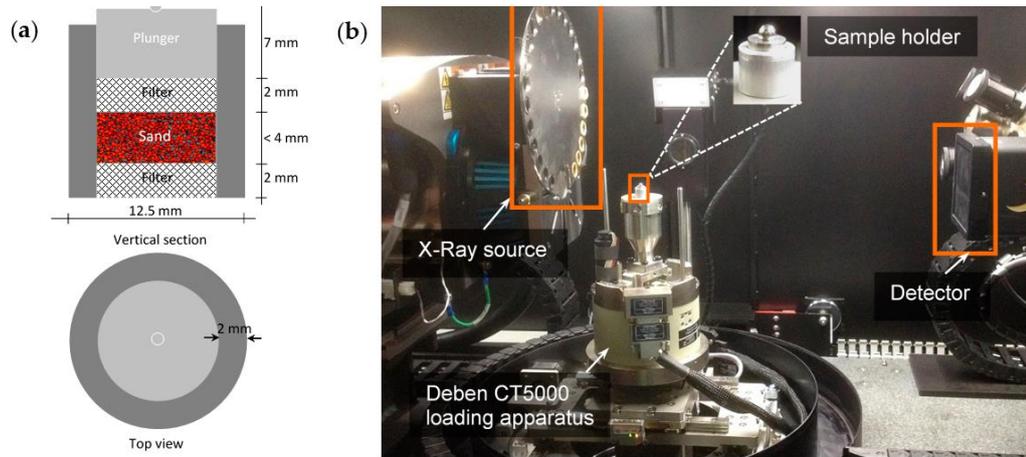


Figura 18. A) Esquema del portamuestras. B) Montaje experimental para tomografía 3D por rayos X. [31]

Mediante el análisis de los distintos cortes 2D de la tomografía 3D se puede obtener una distribución de tamaños de partícula con tratamiento de imagen.

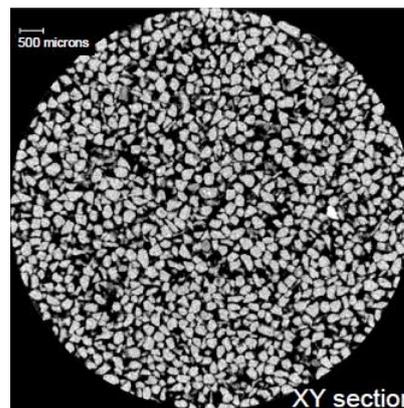


Figura 19. Ejemplo de corte 2D obtenido de mediante tomografía 3D por rayos X. [31]

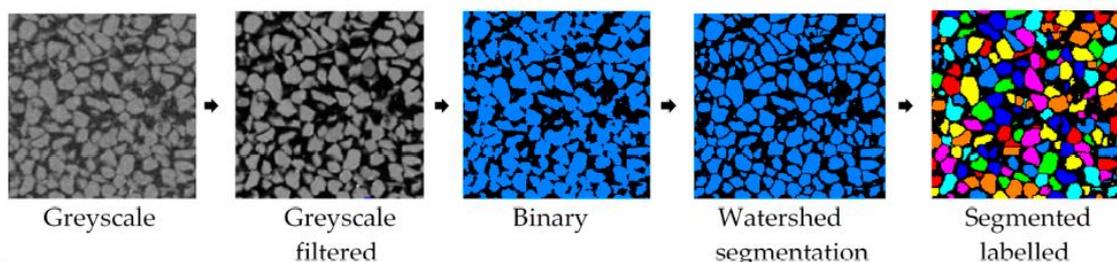


Figura 20. Ejemplo ajuste y análisis de imagen de un corte 2D obtenido mediante tomografía 3D. [31]

Como limitaciones de este tipo de equipos para el caso concreto de la medida de barbotina cerámica, cabe destacar que se trata de equipos con una movimentación compleja, que constan de componentes de alta tecnología que requieren una elevada inversión. No existen versiones comerciales conocidas en este momento y, por otra parte, se necesitan unos minutos para alcanzar una resolución aceptable. Si se desean analizar sólidos en una suspensión, las partículas se moverán durante el ensayo bien sea por sedimentación o con un movimiento browniano, lo que producirá imágenes borrosas en el mejor de los casos. Aunque no se conocen aplicaciones comerciales y no se está usando para medidas de tamaño de partícula, una opción interesante para la medida de distribuciones de tamaño de partícula podría ser la utilización de la radiografía por rayos X de capas finas. Este tipo de instrumentos se utilizan para observar defectos estructurales en la microestructura de, por ejemplo, muestras de cerámica obtenidas mediante la técnica de "tape casting". En esta técnica se realiza primero una irradiación de la muestra y/o obtención de la imagen para, a continuación, realizar el análisis de defectos, de crecimiento de cristales y/o porosidad [29].

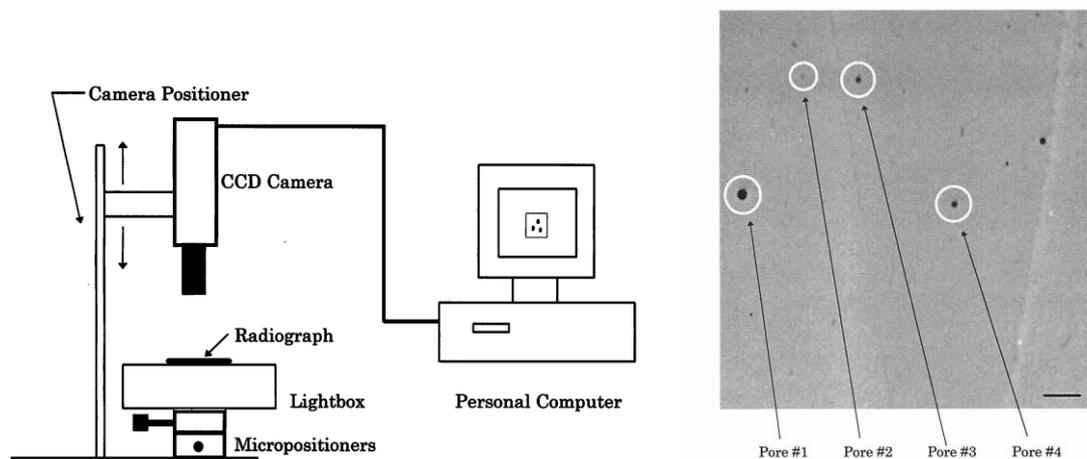


Figura 21. a) Esquema de un montaje para digitalizar film de rayos X. b) Ejemplo de análisis de poros en una muestra de cerámica de 200 micras de espesor. [29].

6 Bibliografía

- [1] M.J. Orts et al.; Métodos de análisis granulométrico. Aplicación al control de la granulometría de las materias primas (I). TÉCNICA CERÁMICA Nº210.
- [2] M.J. Orts et al.; Métodos de análisis granulométrico. Aplicación al control de la granulometría de las materias primas (II). TÉCNICA CERÁMICA Nº211.
- [3] J.P.M. Syvitski; Principles, methods and application of particle size analysis. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS (1991).
- [4] A. Jillavenkatesa et al.; Particle size characterization. NIST Recommended Practice Guide. Special publication. 960-1 (2001).
- [5] The Micromeritics Instrument Corporation; The SedyGraph method of particle sizing. Póster presentation. Part # 512/42901/00.
- [6] The Micromeritics Instrument Corporation; Application note 94. Rev 12/04.
- [7] P.A. Webb; Modern methods of particle characterization. The Micromeritics Instrument Corporation; Adapted from Chapter 1 of "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Webb/Orr, Micromeritics (1998).
- [8] P.A. Webb; The perseverance of the Sedygraph method of particle sizing. The Micromeritics Instrument Corporation; January 2004.
- [9] P.A. Webb; Why demand for the Sedygraph endures. The Micromeritics Instrument Corporation; The micro reports Volume 15 Nº1 (2004).
- [10] I. Trevinarus; Solving Powder Challenges Using Particle Size and Shape Analysis. HORIBA (2014).
- [11] R.P. Panckow; Photo-Optical In-Situ Measurement of Drop Size Distributions: Applications in Research and Industry.
- [12] D. Kaushalkumar; Feasibility of Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM) for Analysis of Pharmaceutical Suspensions in Preclinical Development. AAPS PharmSciTech (# 2017) DOI: 10.1208/s12249-017-0819-9.
- [13] Track particles in real time. Obtain evidence for optimization. Mettler-Toledo Autochem, Inc. 03/2016.
- [14] View particles in real time. Ensure comprehensive Understanding. Mettler-Toledo Autochem, Inc. 01/2015.
- [15] Y. Kyoda et al.; Using focused beam reflectance measurement (FBRM) to monitor aggregate structures formed in flocculated clay suspensions. Minerals engineering 138 (2019) 148-160.
- [16] A.R. Heath et al.; Estimating average particle size by focused beam reflectance measurement (FBRM). Particle and Particle Systems Characterization Volume 19, Issue 2, May 2002, Pages 84-95.
- [17] D.J. McClements; Ultrasonic measurements in particle size analysis. University of Massachusetts, Amherst, U.S.A. ISBN: 0471 97670 9.
- [18] Sympatec, GmbH; OPUS Ultrasonic extinction particle measurement. Technical specifications.
- [19] Malvern Instruments, co; Ultrasizer SV: Particle sizing of concentrates without dilution. Technical specifications.

- [20] R. Weser; Particle characterisation in highly concentrated dispersions using ultrasonic backscattering method. *Ultrasonics* 53 (2013) 706–716.
- [21] X. Wang; Effects of Material Viscosity on Particle Sizing by Ultrasonic Attenuation Spectroscopy. *Procedia Engineering* 102 (2015) 256 – 264.
- [22] G. Bonacucina; Acoustic spectroscopy: A powerful analytical method for the pharmaceutical field?. *International Journal of Pharmaceutics* 503 (2016) 174–195.
- [23] R. Weser; Particle characterization in highly concentrated suspensions by ultrasoundscattering method. *Sensors and Actuators A* 202 (2013) 30– 36.
- [24] D. Parker; Ultrasound sensor for the characterization of colloidal slurries. *Ultrasonic symposium* – 295. 1990.
- [25] M.J.W. Povey; Ultrasound particle sizing: A review. *Particuology* 11 (2013) 135– 147.
- [26] H. Mori; Ultrasound attenuation and phase velocity of micrometer-sized particle suspensions with viscous and thermal losses. *Ultrasonics* 83 (2018) 171–178.
- [27] A. Pankewitz; High resolution on-line particle size analysis on highly concentrated ore slurries. *AUFBEREITUNGS TECHNIK* 50 (2009) Nr. 1-2.
- [28] H. Geers; Ultrasonic extinction for in-line measurement of particle size and concentration of suspensions and emulsions. *Particulate systems analysis* 2003, Harrogate, U.K.
- [29] C.W. Maranville; Radiographic imaging of microstructural defects in ceramic tapes. (1996). *Retrospective Theses and Dissertations*. 242. <https://lib.dr.iastate.edu/rtd/242>.
- [30] H.G. Merkus; Particle size measurements. *Fundamentals, Practice, Quality*. Springer (2009). ISBN: 978-1-4020-9015-8.
- [31] A. Mahbub et al; X-ray Computed Tomography Imaging of the Microstructure of Sand Particles Subjected to High Pressure One-Dimensional Compression. *Materials* 2016, 9, 890; doi:10.3390/ma9110890.
- [32] B.J. Olawuyi et al; Particle Size Distribution Methods as adopted for different Materials. 1Department of Civil Engineering, University of Stellenbosch, Private Mail Bag X1, Matieland 7600, Stellenbosch, Western Cape, South Africa.